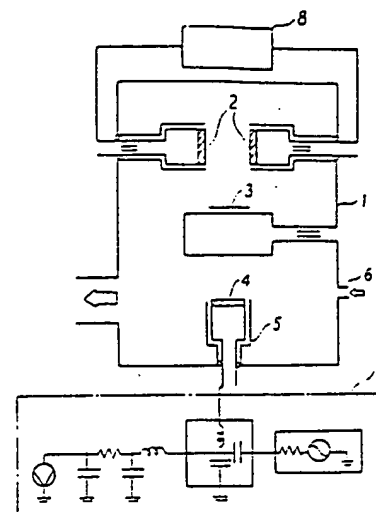


## (54) N, F CONTAINING MAGNETIC FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(11) 2-109309 (A) (43) 23.4.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-260554 (22) 18.10.1988  
 (71) TOKIN CORP (72) HIDEKUNI SUGAWARA  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01F10/14, C22C38/00, C23C14/34, H01F41/18

**PURPOSE:** To enhance the magnetic characteristics in the high frequency range and enhance anti-corrosiveness by allowing an Ar ion to run against a target containing Ni and F compound, and thereby forming an N, F containing magnetic film in specified composition.

**CONSTITUTION:** A chamber 1 accommodates a dc-counter target 2, a substrate 3, and an rf electrode 5 with F and N compound as target 4. Ar gas is introduced from a gas inlet 6 and Ar ions are run against the target 4 so as to form an N, F containing magnetic film substantially expressed by formula  $N_w \cdot F_x \cdot M_y \cdot R_{(100-w-x-y)}$ , where M is at least one of B, C, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Zn, Nb, Mo while R at least one of Fe, Co, Ni, and w, x, y represent atomic % ranging respectively  $0.01 \leq w \leq 20$ ,  $0.01 \leq x \leq 25$ ,  $0.1 \leq y \leq 25$ . This enhances the magnetic characteristics in the high frequency range and also enhances anti-corrosiveness.

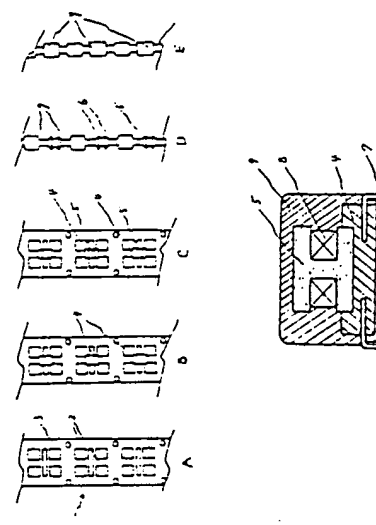


## (54) MANUFACTURE OF INDUCTOR

(11) 2-109310 (A) (43) 23.4.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-262357 (22) 18.10.1988  
 (71) SUMIDA DENKI K.K. (72) KAN SANO  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01F15/10

**PURPOSE:** To make winding and wiring with an automatic winding machine by performing base forming with resin between a pair of T-shaped terminals at a plurality of points simultaneously, and performing winding in groove of a bobbin while coupling with the base is held through continuous terminals.

**CONSTITUTION:** A pair of T-shaped sideways facing terminals 2 are coupled at the coupling part 3 of a band-shaped metal material 1. A base 4 includes a T-shaped part whose center is situated between the two T-shaped terminals 2 facing each other and is formed from synthetic resin in a plurality of pieces simultaneously. A bobbin 5 is placed on the oversurface of the base 4, and the coupling parts 3 on both sides are cut away, and protruding terminals 6 are formed on two edge members of the base 4 while continuous terminals 7 on the other two edge members. The continuous terminals 7 and the base 4 in the form of a band do not hinder an automatic winding machine concerned from its winding operation on the bobbin 5 and entangled wiring on the protruding terminals 6, so that it is practicable to make jab soldering operation to the protruding terminals 6. Thereafter the whole coil is resin molded 9 with the continuous terminals 7 solely exposed. This is followed by cutting-off of the continuous terminals 7, which are bent to serve as well a terminal as a connection terminal.

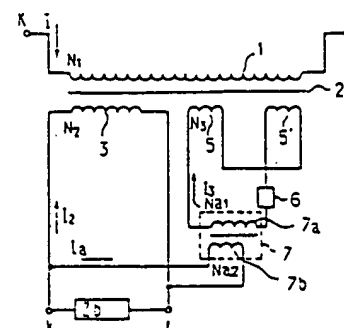


## (54) CURRENT TRANSFORMER

(11) 2-109311 (A) (43) 23.4.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-262372 (22) 18.10.1988  
 (71) NISSIN ELECTRIC CO LTD (72) YOSHIKI KAWABUCHI  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01F40/14

**PURPOSE:** To compensate error automatically in compliance with increase and decrease of leak magnetic flux by connecting the primary coil of an aux. current transformer with voltage equalizing coils through adjustment load, and connecting the secondary coil of the aux. current transformer in parallel with secondary coil for a current transformer.

**CONSTITUTION:** The primary coil 7b of an aux. current transformer 7 is connected with with voltage equalizing coils 5, 5' wound on a core 2 through an adjusting load 6 for adjustment of phase angle, while the secondary coil 7b of the aux. current transformer 7 is connected in parallel with a secondary coil 3 for current transformer. The load for adjustment 6 and the aux. current transformer 7 constitute an error compensating device. This use of voltage equalizing coils as a power supply coil to error compensating device ensures that a smaller number of parts perform error compensation automatically in compliance with increase and decrease in the leaked magnetic flux.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-109309

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月23日

H 01 F 10/14  
C 22 C 38/00  
C 23 C 14/34  
H 01 F 41/18

3 0 3 S

7354-5E  
7047-4K  
8520-4K  
7354-5E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 N, F含有磁性膜及びその製造方法

⑮ 特 願 昭63-260554

⑯ 出 願 昭63(1988)10月18日

⑰ 発明者 菅 原 英 州 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内

⑱ 出 願 人 株式会社トーキン 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 戸 田 坦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

N, F含有磁性膜及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 実質的に下記の式で表される成分組成を含むことを特徴とするN, F含有磁性膜。

$$N_v \cdot F_x \cdot M_y \cdot R (100 - v - x - y)$$

(但し、MはB, C, Al, Si, P, Ti,

V, Cr, Mn, Zr, Nb, Moの少なくとも一種、

RはFe, Co, Niの少なくとも一種、

W, X, Yは原子パーセントを表し、夫々

$$0.01 \leq v \leq 20, 0.01 \leq x \leq 25,$$

$$0.01 \leq y \leq 25 \text{ である。}$$

2. 活性物質を混合したArガス雰囲気中で、磁性材料を含む第1のターゲットからスパッタ法により磁性粒子を発生させると共に、該発生した磁性粒子を上記活性ガス物質と反応させて、基板上

に上記活性物質を含有する磁性膜を形成する方法において、

上記活性物質を、窒素及びフッ素化合物を含有する第2のターゲットに、Arイオンを衝突させることにより生成することを特徴とするN, F含有磁性膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高周波帯域で使用する軟磁性薄膜及びその製造方法に関するものである。

[従来の技術]

近年高周波帯域に使用する軟磁性材料の需要は相当多くなっている。

高周波領域に使用する材料としては、例えば、磁気ヘッド材料、各種ノイズを除去したインピーダンス素子などが代表的である。

[発明が解決しようとする課題]

これらの材料は、いままで主に高周波特性の良好なフェライトが主に使用されている。しかしな

から、フェライトは、飽和磁化量が小さく、磁気ヘッド材料の場合は、高保磁力材料には、書き込めない。また、ノイズフィルターとしては、インピーダンスが低く、その為、材料の容積が大きくなり、LSI等の自動挿着が難しい等の大ききからくる制約があった。さらに、フェライトは、 $\mu$ の周波数特性が、高周波領域で劣化しやすく、数10MHz域での周波数領域では、ディスク等への書き込みが十分でなく、読みだし時の出力を安定に得られないという欠点を有する。

ノイズ素子としては、今後の応用の予想されるM~GHz帯域でのノイズに対して、フェライトでは、不十分である。等の欠点があり、本質的な磁気特性の改善の必要が要望されている。

高周波帯域用軟磁性薄膜としては、アモルファス材料として、Co系アモルファス膜及び窒素を含有したCo組成変調窒化アモルファス合金膜がある。また、結晶質材料としては、センダスト膜、Ni-Feスパッタ膜がある。

これらの薄膜は、単層膜及びSiO、AlN等

絶縁相と組み合わせた多相膜としての応用が考えられている。

しかしながら、これらの金属系磁性材料は、アモルファス又は結晶質の単一相であり、その為、電気抵抗が低く、渦電流損が大きいという欠点を有している。する。以上の欠点を改善するために、ガス元素で絶縁体である窒素(N)及びフッ素(F)元素を膜中に含有することを試みている。N及びF元素の含有方法は、フッ素ガス(F<sub>2</sub>)を窒素ガス(N<sub>2</sub>)ボンベに詰めた複合ガスボンベを作り、N<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>ガスボンベの夫々からの反応性スパッタ法で含有させることも可能である。しかしながら、F<sub>2</sub>ガスは、活性であり、人体に有害である。さらに、F<sub>2</sub>ガスをN<sub>2</sub>ガスボンベに入れる量は最大限10%F<sub>2</sub>ガスである。それ故、この混合気体を用いて、活性スパッタ法により形成された磁性薄膜中にF元素を多く含有させることは難しかった。

そこで、本発明の技術課題は、F元素とN元素の含有により磁性膜の高抵抗化、数mmの多相化、

及び耐食性の向上を計ることにある。即ち、磁性膜のM~GHz域での高周波特性の改善させることにある。

〔課題を解決するための手段〕

ハロゲン元素は、電気陰性度、電子親和力が大きく、化学的に活性であり、ハロゲンガス単体の使用は、殆どおこなわれていない。また、ハロゲンガスは、全ての元素と結び付くという性質がある。本発明はこの様なハロゲン元素の活性さを利用して、NとFを組み合わせてしようすることを試みたものである。

本発明によれば、実質的に下記の式で表される成分組成を含むことを特徴とするN、F含有磁性膜が得られる。

$$N_v \cdot F_x \cdot M_y \cdot R \quad (100 - v - x - y)$$

(但し、MはB, C, Al, Si, P, Ti,

V, Cr, Mn, Zr, Nb, Moの少なくとも一種、

RはFe, Co, Niの少なくとも一種、

W, X, Yは原子パーセントを表し、夫々

$$0.01 \leq v \leq 20,$$

$$0.01 \leq x \leq 25,$$

$$0.01 \leq y \leq 25 \text{ である。})$$

これらのMとRとによって、パーマロイ、軟質フェライト等の軟磁性材料を形成する。

本発明によれば、活性物質を混合したArガス雰囲気中で、磁性材料を含む第1のターゲットからスパッタ法により磁性粒子を発生させると共に、この発生した磁性粒子を上記活性ガス物質と反応させて、基板上に上記活性物質を含有する磁性膜を形成する方法において、上記活性物質を、窒素及びフッ素化合物を含有する第2のターゲットに、Arイオンを衝突させることにより生成することとを特徴とするN、F含有磁性膜の製造方法が得られる。

本発明により製造されたN、F含有磁性膜は、反応性ガスとして、フッ素ガス(Fガスと呼ぶ)及び窒素ガス(Nガスと呼ぶ)を用い、FガスとNガスをFe, Co, Ni等の磁性元素と反応させて、基板の上に、下記の式で表される組成の薄

膜を成膜させるものである。即ち、本発明は、N、Fガスの単体及び化合物を使った反応性成膜法ということができ、N、F含有量を適当に制御して、目的とする結晶構造及び物性を得るものである。本発明のN、Fガス反応性成膜法においては、通常の物理スパッタリング、化学スパッタリングの他に、N-Fの化学結合が考えられる。

つまり、F元素は、元素の中で最も活性であり、あらゆる元素と反応する。そのため、N、Fガスを窒化物及びフッ化物を分解することにより作製する際に、Arイオンの衝突により分解されたNイオン、Fイオンが化学結合して、揮発性化合物生成すると推測される。その結果、F元素の物性が変化し、活性さが弱まり、より安定になると推測される。このように、本発明の特徴は、N、Fを同時に反応性ガスとして用いることにより、F元素の物性の改質をねらったものであり、その意義は大きい。

本発明において、Wを $0.01 \leq W \leq 20$ と限定したのは、 $0.01 \text{ at} \%$ 以下では、Nガス含

生成したArプラズマを第1のターゲットに衝突させることにより第1のターゲットを構成するN、Fを含有する化合物から、Nイオンガス及びFイオンガスを発生させ、一方、Arプラズマ、Nイオンガス及びFイオンガス等の衝突により第2のターゲットより発生した粒子、またはこの粒子をこのNイオンガス、Fイオンガス及びArガスよりなる単体または化合物と反応することにより生成した粒子を、基板上に堆積させて、N、Fを含有磁性膜を形成させる。なお、基板上に磁性膜を形成中には、この磁性膜は、Arイオンガス、Nイオンガス、及びFイオンガス等の衝撃を受けることもある。

以下に、本発明の実施例を述べる。

#### [実施例]

第1図は、本発明を実施するために使用した対向ターゲットdc（直流）スパッタ装置と、Nガス、Fガス発生用rf（高周波）スパッタ装置を示した。すなわち、同一チェンバー1の中にdc対向ターゲット2と基板3、さらにフッ素化合物

有の効果即ち、耐食性及び磁気特性の向上が殆どなく、 $20 \text{ at} \%$ 以上では、磁性膜の磁気特性が劣化するためである。

また、Xを $0.01 \leq X \leq 25$ と限定したのは、 $0.01 \text{ at} \%$ 以下では、Fガスの効果つまり、アモルファス形成元素、及び磁性膜の高低抗化に効果がなく、 $25 \text{ at} \%$ 以上ではアモルファス構造が壊れてしまうので $25 \text{ at} \%$ に限定した。

また、Mはアモルファス形成元素F、及びNとRからなる磁性薄膜の磁気特性の向上に必要なものであり、その含有量Yは、 $0.01 \sim 25 \text{ at} \%$ に限定した。

#### [作 用]

本発明においては、N、Fを含有する化合物よりなる第1のターゲットと、磁性材料よりなる第2のターゲットと、この第1及び第2のターゲットとを収容する密封性のチェンバーと具備し、このチェンバー内にArガスを導入してなるスパッタ装置において、第1及び第2のターゲット間に被膜を形成する基板を配している。Arガスより

及び窒素化合物をターゲット4とするrf電極5が配置される。チェンバー1の外に、rf電極5を作動させるrf電極駆動部7及びdc電極を制御するdc電極駆動部8が接続される。

ガス入口6よりArガスが導入され、適当な真空度でrf電極5上のフッ素化合物、窒素化合物ターゲット4よりフッ素ガスと窒素ガスが分解されて発生する。このフッ素ガスと窒素ガスはイオン化した状態で、NとFの化学結合は、ガス発生の際のイオン化の時点で生じると考えられる。dc対向ターゲット2では、電極に配置されたターゲットよりAr、F、Nの単体又は化合物よりなるイオンの衝撃により、元素が飛びだし基板3への飛行中にN、F元素と反応を起こし、基板への付着時には、未反応性スパッタと比較すると非常に大きな変化が生じる。本発明の第1の実施例に係る磁性薄膜の製造方法について述べる。

第1図に示したような、対向ターゲットdcスパッタ装置を使用して、対向ターゲットにCoZrNbターゲットを取り付ける。rfターゲット

4には、 $\text{FeF}_3$  フッ素化合物と $\text{TiN}$ 窒素化合物を必要とする配合比、例えば重量比1:1で混合し、金型にプレス成型して、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ ガス発生用ターゲットとして使用する。真空槽内を $5 \times 10^{-3}$  torrに真空引きした後、 $\text{Ar}$ ガスを導入して、槽内が $2 \times 10^{-3}$  torrになるように調節する。 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ ガス発生用 $\text{rf}$ 出力を200Wにして、 $\text{dc}$ 出力を変更させると、第2図に示すように、容易に $\text{N}$ 、 $\text{F}$ の含有量を変更することが、可能である。

形成した膜の構造は、 $\text{N}$ と $\text{F}$ 総量で、20at%までは、アモルファス構造を示すが、 $\text{N}$ と $\text{F}$ 総量で、20at%以上では、主にフッ化物の回折ピークが現れてくる。作製された各種組成の反応性スパッタ膜の磁気特性を振動型磁力計及び直流磁化測定装置を用いて測定すると、表1の様な結果が得られた。

また、65℃での5% $\text{NaCl}$ の塩水噴霧試験において、目視によるサビ発生開始までの時間を記録した。

特性を、振動型磁力計及び直流磁化測定装置を用いて測定すると、表2の様になった。

又、65℃での5% $\text{NaCl}$ の塩水噴霧試験において、目視によるサビ発生開始までの時間を記した。試料NO.6は、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ を含有していない膜であるが、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ 含有量を増加すると、サビ発生までに要する時間が大幅に向上する。

以上の説明から分かるように、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ ガスを使用した反応性成膜法においては、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ の同時使用によって軟磁性合金の保磁力 $H_c$ が低下し、角型比 $B_r/B_s$ が向上することが確認され、特性の向上が計られる。

さらに、サビ発生までの時間が長くなり、耐食性の向上が計られた。

以上の様に、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ の同時使用は、 $\text{F}$ 元素の活性を変え、効果が非常に大きく、磁石特性、耐食性の向上に役立つ。

以下 余 白

試料NO. 1は、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ を含有していない膜であるが、試料NO. 3, 4, 5の様に $\text{N}$ 、 $\text{F}$ 含有量を増加するとサビ発生までに要する時間が、大幅に向上する。この磁気特性を有する膜は、飽和磁化 $B_s$ が高く、保持力 $H_c$ が低く、磁化容易方向の角型比が良いので、磁気ヘッド材料などに使用することができる。

本発明の第2の実施例に係る磁性薄膜の製造方法について述べる。

第1図と同様の装置において、 $\text{dc}$ ターゲットに $\text{CoNiZrMo}$ を接着する。 $\text{rf}$ ターゲットには、 $\text{FeF}_3$  フッ素化合物と、 $\text{VN}$ 窒素化合物を重量比で $\text{FeF}_3 : \text{VN} = 1 : 8$ の比率で配合、混合して、金型にプレス成型して、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ ガス発生用ターゲットとして使用する。 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ ガス発生 $\text{rf}$ 出力を300Wにして、 $\text{dc}$ 出力を変更させると、第3図に示すように、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ の含有量が変化する。膜の構造は $\text{N}$ 、 $\text{F}$ 総量で、10at%までは、アモルファス構造を示す。

作製された各種組成の反応性スパッタ膜の磁気

表1 Co-Zr-Nb-N-F膜の作製条件, 磁気特性, 膜厚, 錆の発生開始時間

試料 No.	組成 (at%)	作製条件		磁気特性			膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	錆の発生 時間 (hr)
		rf出力 (W)	dc出力 (A)	Bs (KG)	Hc (Oe)	Br/Bs ( $\times 100$ )		
1	Co <sub>88</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>88</sub>	0	2.0	12	0.15	50	1.0	24
2	Co <sub>bal</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>8</sub> N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	50	2.0	12	0.05	95	0.8	15
3	Co <sub>bal</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>8</sub> N <sub>5</sub> F <sub>4</sub>	200	2.0	11	0.03	99	1.3	30
4	Co <sub>bal</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>8</sub> N <sub>7</sub> F <sub>12</sub>	300	2.0	11	0.01	100	1.1	50
5	Co <sub>bal</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> N <sub>10</sub> F <sub>15</sub>	400	1.5	11	3.0	95	1.2	47

表2 Co-Zr-Nb-N-F膜の作製条件, 磁気特性, 膜厚, 錆の発生開始時間

試料 NO.	組成 (at%)	作製条件		磁気特性			膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	錆の発生 時間 (hr)
		rf出力 (w)	dc出力 (A)	Bs (KG)	Hc (Oe)	Br/Bs ( $\times 100$ )		
6	Co <sub>88</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> Mo <sub>88</sub>	0	2.0	6.15	0.1	30	2.0	40
7	Co <sub>bal</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> F <sub>0.5</sub>	100	2.0	6.15	0.05	80	2.0	44
8	Co <sub>bal</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>3</sub> F <sub>0.5</sub>	200	2.0	6.1	0.03	90	1.9	48
9	Co <sub>bal</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> F <sub>1</sub>	300	2.0	6.05	0.01	95	1.8	59
10	Co <sub>bal</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>14</sub> F <sub>4</sub>	300	0.5	5.0	10.1	70	1.0	65

## 【発明の効果】

以上の説明から分かる様に、本発明によれば、F（フッ素）及びN（窒素）等のガス元素をN、Fガス反応性成膜法により含有させることにより、N、F含有磁性膜として高抵抗化を計り、その際Fリッチ及びNリッチの相と磁性相とが、数mmの周期で分布する多相組織構造を示し、ドメインを固定し、高周波領域での特性改善に有効である。

さらに、F元素単体では、その耐食性が不十分であるが、N元素及びF元素を組み合わせることで、高耐食性の磁性材料を得ることができる。

N、F単独含有の場合には、このような効果は見られない。即ち、Nガスのみの含有では、磁気特性つまりHc、Br/Bsが悪くなり、Fガスのみの含有では、耐食性が悪化する。N、Fガスの同時含有により始めて、磁気特性の向上と、耐食性の向上が計られる。

以上の点で、本発明の効果は、F含有磁性薄膜の実用化には、非常に有益である。

さらに、N、F含有磁性膜は、以上の様に、低

Hc、高角型性、及び耐食性が良好、N、Fを含有することで、高抵抗の磁性薄膜であり、このような材料は、今後成長の予想されるM-GHz域で使用される磁気ヘッド材料、及び薄膜インビダンス素子への応用も可能である。

## 4. 図面の簡単な説明

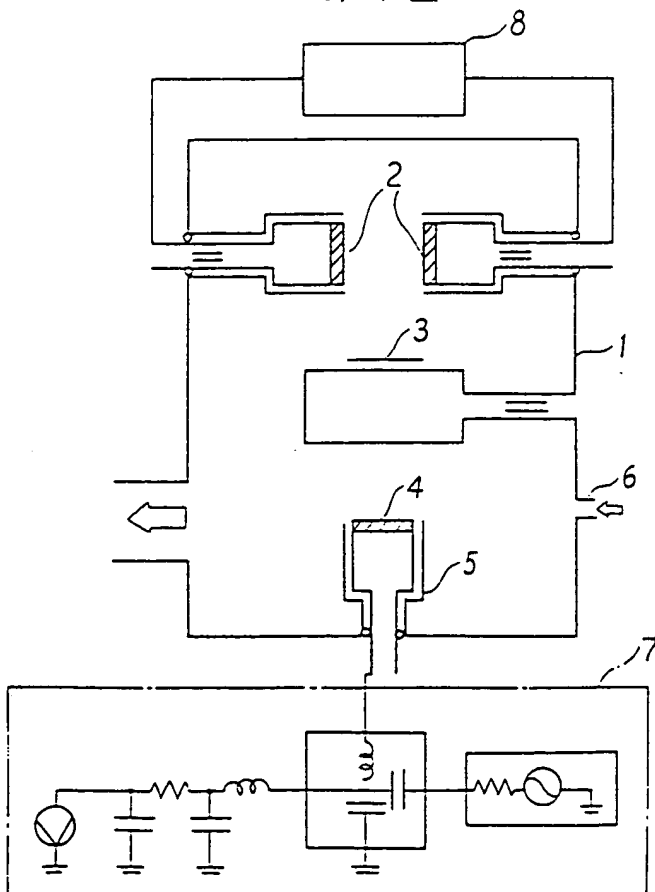
第1図は本発明の実施例に係るN、F含有磁性膜の製造装置を示す断面図で、第2図は本発明の第1の実施例に係るN、F反応性CoZrNb膜におけるdc出力変化によるNとFの組成変化を示す図、第3図は本発明の第2の実施例に係るN、F反応性CoNiZrMo膜におけるdc出力変化によるNとFとの組成変化を示す図である。

図中、1はチャンバー、2はdc対向ターゲット、3は基板、4はターゲット、5はrf電極、6はArガス導入部、7はrf電極駆動部、8はdc電極駆動部である。

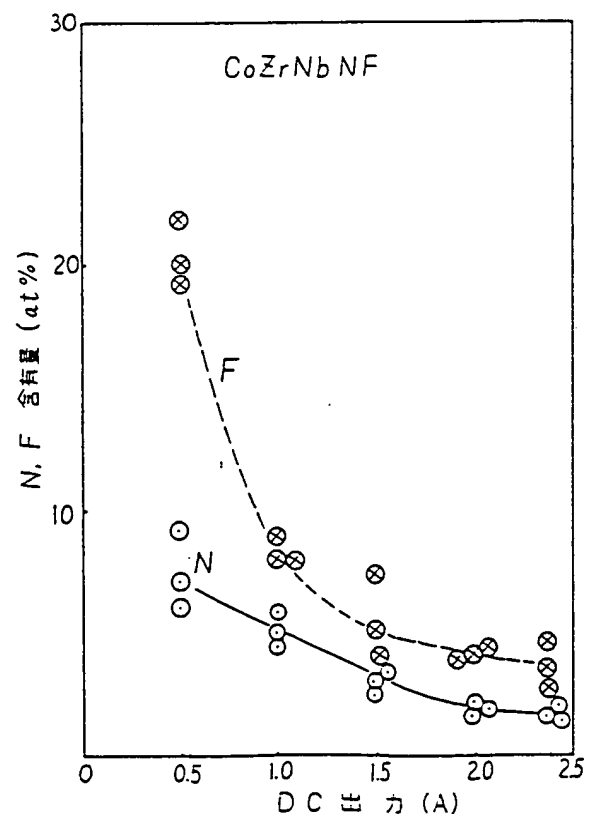
代理人 (7783) 井理士 池田 憲保



第1図



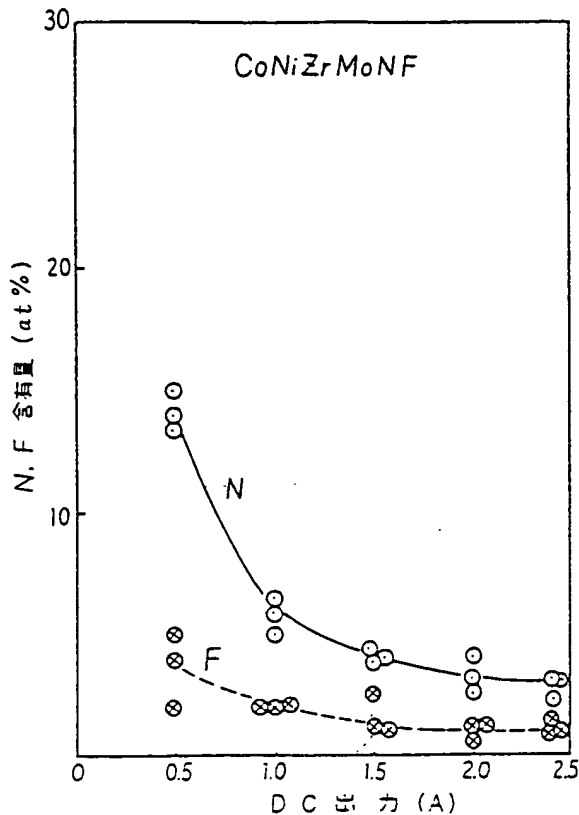
第2図



手続補正書(自発)

昭和63年12月28

## 第3図



## 明細書(全文補正)

## 1. 発明の名称

N, F含有磁性膜及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 実質的に下記の式で表される成分組成を含むことを特徴とするN, F含有磁性膜。

$$N_v \cdot F_x \cdot M_y \cdot R \quad (100 - v - x - y)$$

(但し、MはB, C, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Moの少なくとも一種、

RはFe, Co, Niの少なくとも一種、  
W, X, Yは原子パーセントを表し、夫々  
 $0.01 \leq v \leq 20$ ,  $0.01 \leq x \leq 25$ ,  
 $0.01 \leq y \leq 25$ である。)

2. 反応性物質を混合したArガス雰囲気中で、スパッタ法により磁性材料を含む第1のターゲットから磁性粒子発生させると共に、該発生した磁性粒子を上記反応性ガス物質と反応させて、基板

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第260554号

## 2. 発明の名称

N, F含有磁性膜及びその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 株式会社 トーキン

## 4. 代理人 〒105

住 所 東京都港区西新橋1丁目4番10号

第三森ビル TEL 03-591-1523-1507

氏 名 (5841) 弁理士 芦田 坦  
(ほか2名)

## 5. 補正の対象

1) 明細書の全文

## 6. 補正の内容

1) 別紙の通り



上に上記反応性物質を含有する磁性膜を形成する方法において、

上記反応性物質を、窒素及びフッ素化合物を含有する第2のターゲットに、Arイオンを衝突させることにより生成することを特徴とするN, F含有磁性膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高周波帯域で使用する軟磁性薄膜に関するものである。

[従来技術]

近年高周波帯域に使用する軟磁性材料の需要は相当多くなっている。

高周波領域に使用する材料としては、例えば、磁気ヘッド材料、各種ノイズを削除するインピーダンス素子などが代表的である。

[発明が解決しようとする課題]

これらの材料は、いままで主に高周波特性の良好なフェライトが主に使用されている。しかしな



がら、フェライトは、飽和磁化量が小さく、磁気ヘッド材料の場合は、高保磁力材料には、書き込めない。また、ノイズフィルターとしては、インピーダンスが低く、その為、材料の容積が大きくなり、LSI等の自動挿着が難しい等の大きさからくる制約があった。さらに、フェライトは、 $\mu$ の周波数特性が、高周波領域で劣化しやすく、数10MHz域での周波数領域では、ディスク等への書き込みが十分でなく、読みだし時の出力を安定に得られないという欠点を有する。

ノイズ素子としては、今後の応用の予想されるM~GHz帯域でのノイズに対して、フェライトでは、不十分である、等の欠点があり、本質的な磁気特性の改善の必要が要望されている。

高周波帯域用軟磁性薄膜としては、アモルファス材料として、Co系アモルファス膜及び窒素を含有したCo組成変調窒化アモルファス合金膜がある。また、結晶質材料としては、センダスト膜、Ni-Feスパッタ膜がある。

これらの薄膜は、単層膜及びSiO<sub>2</sub>、AlN等

の含有により磁性膜の高抵抗化、数nm周期の多相化、及び耐食性の向上を計ることにある。即ち、磁性膜のM~GHz域での高周波特性を改善させることにある。

〔課題を解決するための手段〕

ハロゲン元素は、電気陰性度、電子親和力が大きく、化学的に活性であり、ハロゲンガス単体の使用は、殆どおこなわれていない。また、ハロゲンガスは、全ての元素と結び付くという性質がある。本発明はこの様なハロゲン元素の活性さを利用して、NとFを組み合わせて使用することを試みたものである。

本発明によれば、実質的に下記の式で表される成分組成を含むことを特徴とするN、F含有磁性膜が得られる。

$$N_v \cdot F_x \cdot M_y \cdot R \quad (100 - v - x - y)$$

(但し、MはB, C, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Moの少なくとも一種、  
RはFe, Co, Niの少なくとも一種、

の絶縁相と組み合わせた多相膜としての応用が考えられている。

しかしながら、これらの金属系磁性材料は、アモルファス又は結晶質の単一相であり、その為、電気抵抗が低く、渦電流損が大きいという欠点を有している。

以上の欠点を改善するために、ガス元素で絶縁体である窒素(N)及びフッ素(F)元素を膜中に含有することを試みている。N及びF元素の含有方法は、フッ素ガス(F<sub>2</sub>)を窒素ガス(N<sub>2</sub>)ポンベに詰めた複合ガスポンベを作り、N<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>ガスポンベの夾々からの反応性スパッタ法で含有させることも可能である。

しかしながら、F<sub>2</sub>ガスは活性であり、人体に有害である。さらに、F<sub>2</sub>ガスをN<sub>2</sub>ガスポンベに入れる量は最大限10%F<sub>2</sub>ガスである。

それ故、この混合気体を用いて、活性スパッタ法により形成された磁性薄膜中にF元素を多く含有させることは難しかった。

そこで、本発明の技術課題は、F元素とN元素

W, X, Yは原子パーセントを表し、夫々

$$0.01 \leq v \leq 20,$$

$$0.01 \leq x \leq 25,$$

$$0.01 \leq y \leq 25 \text{ である。}$$

これらのMとRとによって、パーマロイ、軟質フェライト等の軟磁性材料を形成する。

本発明によれば、反応性物質を混合したArガス雰囲気中で、スパッタ法により磁性材料を含む第1のターゲットから磁性粒子発生させると共に、この発生した磁性粒子を上記反応性ガス物質と反応させて、基板上に上記反応性物質を含有する磁性膜を形成する方法において、上記反応性物質を、窒素及びフッ素化合物を含有する第2のターゲットに、Arイオンを衝突させることにより生成することを特徴とするN、F含有磁性膜の製造方法が得られる。

本発明により製造されたN、F含有磁性膜は、反応性ガスとして、フッ素ガス(Fガスと呼ぶ)及び窒素ガス(Nガスと呼ぶ)を用い、FガスとNガスをFe, Co, Ni等の磁性元素と反応さ

せて、基体の上に、下記の式で表される組成の薄膜を成膜させるものである。

即ち、本発明は、Nガス、Fガスの単体及び化合物を使った反応性成膜法ということができ、N、F含有量を適当に制御して、目的とする結晶構造及び物性を得るものである。本発明のN、Fガス反応性成膜法においては、通常の物理スパッタリング、化学スパッタリングの他に、N-Fの化学結合が考えられる。つまり、F元素は、元素の中で最も活性であり、あらゆる元素と反応する。そのため、N、Fガスを窒化物及びフッ化物を分解することにより作製する際に、Arイオンの衝突により分解されたNイオン、Fイオンが化学結合して、揮発性化合物を生成すると推測される。

その結果、F元素の物性が変化し、反応性が弱まり、より安定になると推測される。このように、本発明の特徴は、N、Fを同時に反応性ガスとして用いることにより、F元素の物性の改質をねらったものであり、その意義は大きい。

本発明において、Wを $0.01 \leq w \leq 20$ と限

被膜を形成する基板を配している。Arガスより生成したArプラズマを第1のターゲットに衝突させることにより第1のターゲットを構成するN、Fを含有する化合物から、Nイオンガス及びFイオンガスを発生させ、一方、Arプラズマ、Nイオンガス及びFイオンガス等の衝突により第2のターゲットより発生した粒子、またはこの粒子をこのNイオンガス、Fイオンガス及びArガスよりなる単体または化合物と反応することにより生成した粒子を、基体上に堆積させて、N、Fを含有した磁性膜を形成させる。なお、基板上に磁性膜を形成中には、この磁性膜は、Arイオンガス、Nイオンガス、及びFイオンガス等の衝撃を受けることもある。

以下に、本発明の実施例を述べる。

#### 〔実施例〕

第1図は、本発明を実施するために使用した対向ターゲットdc（直流）スパッタ装置と、Nガス、Fガス発生用rf（高周波）スパッタ装置を示した。すなわち、同一チェンバー1の中にdc

定したのは、 $0.01 \text{ at} \%$ 以下では、Nガス含有の効果即ち、耐食性及び磁気特性の向上が殆どなく、 $20 \text{ at} \%$ 以上では、耐食性及び磁気特性が劣化するためである。

また、Xを $0.01 \leq x \leq 25$ と限定したのは、 $0.01 \text{ at} \%$ 以下では、Fガスの効果つまり、アモルファス形成元素、及び磁性膜の高低抵抗化に効果がなく、 $25 \text{ at} \%$ 以上ではアモルファス構造が壊れてしまうので $25 \text{ at} \%$ に限定した。

また、Mはアモルファス形成元素F、及びNとRからなる磁性薄膜の磁気特性の向上に必要なものであり、その含有量Yは、 $0.01$ から $25 \text{ at} \%$ に限定した。

#### 〔作用〕

本発明においては、N、Fを含有する化合物よりなる第1のターゲットと、磁性材料よりなる第2のターゲットと、この第1及び第2のターゲットを収容する密封性のチェンバーとを具備し、このチェンバー内にArガスを導入してなるスパッタ装置において、第1及び第2のターゲット間に

対向ターゲット2と基板3、さらにフッ素化合物及び窒素化合物をターゲット4とするrf電極5が配置される。チェンバー1の外に、rf電極5を作動させるrf電源部7及びdc電極を作動させるdc電源部8が接続される。

ガス入口6よりArガスが導入され、適当な真空度でrf電極5上のフッ素化合物、窒素化合物ターゲット4よりフッ素ガスと窒素ガスが分解されて発生する。このフッ素ガスと窒素ガスはイオン化した状態で、NとFの化学結合は、ガス発生の際のイオン化の時点で生じると考えられる。dc対向ターゲット2では、電極に配置されたターゲットよりAr、F、Nの単体又は化合物よりなるイオンの衝撃により、元素が飛びだし基板3への飛翔中にN、F元素と反応を起こし、基板への付着時には、未反応性スパッタに比較すると非常に大きな変化が生じる。本発明の第1の実施例に係る磁性薄膜の製造方法について述べる。

第1図に示したような、対向ターゲットdcスパッタ装置を使用して、対向ターゲットにCo

ZrNbターゲットを取り付ける。rfターゲット4には、 $\text{FeF}_3$  フッ素化合物とTiN窒素化合物を必要とする配合比、例えば重量比1:1で混合、金型にプレス成型して、N、Fガス発生用ターゲットとして使用する。真空槽内を $5 \times 10^{-7}$  torrに真空引きした後、Arガスを導入して、槽内が $2 \times 10^{-3}$  torrになるように調節する。N、Fガス発生用rf出力を200Wにして、dc出力を変更させると、第2図に示すように、容易にN、Fの含有量を変更することが可能である。

形成した膜の構造は、NとF総量で、20at%までは、アモルファス構造を示すが、NとF総量で、20at%以上では、主にフッ化物の回折ピークが現れてくる。

作製された各種組成の反応性スパッタ膜の磁気特性を振動型磁力計及び直流磁化測定装置を用いて測定すると、表1の様な結果が得られた。

また、65℃での5%NaClの塩水噴霧試験において、目視によるサビ発生開始までの時間を

アモルファス構造を示す。

作製された各種組成の反応性スパッタ膜の磁気特性を、振動型磁力計及び直流磁化測定装置を用いて測定すると、表2の様になった。

又、65℃での5%NaClの塩水噴霧試験において、目視によるサビ発生開始までの時間を記した。

試料NO.6は、N、Fを含有していない膜であるが、N、F含有量を増加すると、サビ発生までに要する時間が大幅に向上する。

以上の説明から分かるように、N、Fガスを使用した反応性成膜法においては、N、Fの同時使用によって軟磁性合金の保磁力Hcが低下し、角型比Br/Bsが向上することが確認され、特性の向上が計られる。

さらに、サビ発生までの時間が長くなり、耐食性の向上が計られた。

以上の様に、N、Fの同時使用は、F元素の活性さを変える効果が非常に大きく、磁気特性、耐食性の向上に役立つ。

記録した。

試料NO. 1は、N、Fを含有していない膜であるが、試料NO. 3, 4, 5の様にN、F含有量を増加するとサビ発生までに要する時間が、大幅に向上する。この磁気特性を有する膜は、飽和磁化Bsが高く、保磁力Hcが低く、磁化容易方向の角型比が良いので、磁気ヘッド材料などに使用することができる。

本発明の第2の実施例に係る磁性薄膜の製造方法について述べる。

第1図と同様の装置において、dcターゲットにCoNiZrMoを接着する。rfターゲットには、 $\text{FeF}_3$  フッ素化合物と、VN窒素化合物を重量比で $\text{FeF}_3 : \text{VN} = 1 : 8$ の比率で配合、混合して、金型にプレス成型して、N、Fガス発生用ターゲットとして使用する。N、Fガス発生rf出力を300Wにして、dc出力を変更させると、第3図に示すように、N、Fの含有量を変化する。

膜の構造はN、F総量で、10at%までは、

表1 Co-Zr-Nb-N-F膜の作製条件, 磁気特性, 膜厚, 錆の発生開始時間

試料 No.	組成 (at%)	作製条件		磁気特性			膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	錆の発生 時間 (hr)
		rf出力 (W)	dc出力 (A)	Bs (KG)	Hc (Oe)	Br/Bs ( $\times 100$ )		
1	Co <sub>88</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>88</sub>	0	2.0	12	0.15	50	1.0	24
2	Co <sub>bal</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>8</sub> N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	50	2.0	12	0.05	95	0.8	15
3	Co <sub>bal</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>8</sub> N <sub>5</sub> F <sub>4</sub>	200	2.0	11	0.03	99	1.3	30
4	Co <sub>bal</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>8</sub> N <sub>7</sub> F <sub>12</sub>	300	2.0	11	0.01	100	1.1	50
5	Co <sub>bal</sub> Zr <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> N <sub>10</sub> F <sub>15</sub>	400	1.5	11	3.0	95	1.2	47

以下余白

表2 Co-Ni-Zr-Mo-N-F膜の作製条件, 磁気特性, 膜厚, 錆の発生開始時間

試料 NO.	組成 (at%)	作製条件		磁気特性			膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	錆の発生 時間 (hr)
		rf出力 (w)	dc出力 (A)	Bs (KG)	Hc (Oe)	Br/Bs ( $\times 100$ )		
6	Co <sub>88</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> Mo <sub>88</sub>	0	2.0	6.15	0.1	30	2.0	40
7	Co <sub>bal</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> F <sub>0.5</sub>	100	2.0	6.15	0.05	80	2.0	44
8	Co <sub>bal</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>3</sub> F <sub>0.5</sub>	200	2.0	6.1	0.03	90	1.9	48
9	Co <sub>bal</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>4</sub> F <sub>1</sub>	300	2.0	6.05	0.01	95	1.8	59
10	Co <sub>bal</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>14</sub> F <sub>4</sub>	300	0.5	5.0	10.1	70	1.0	65

以下余白

## 〔発明の効果〕

以上の説明から分かる様に、本発明によれば、F（フッ素）及びN（窒素）等のガス元素をN、Fガス反応性成膜法により含有させることにより、N、F含有磁性膜として高抵抗化を計り、その際Fリッチ及びNリッチの相と磁性相とが、数nmの周期で分布する多相組織構造を示し、ドメインを出若し、高周波領域での特性改善に有効である。さらに、F元素単体では、その耐食性が不十分であるが、N元素及びF元素を組み合わせることにより、高耐食性の磁性材料を得ることができる。

N、F単独含有の場合には、このような効果は見られない。即ち、Nガスのみの含有では、磁気特性つまりHc、Br/Bsが悪くなり、Fガスのみの含有では、耐食性が悪化する。N、Fガスの同時含有により始めて、磁気特性の向上と、耐食性の向上が計られる。

以上の点で、本発明の効果は、F含有磁性薄膜の実用化には、非常に有益である。

さらに、N、F含有磁性膜は、以上の様に、低

Hc、高角型性、及び耐食性が良好、N、Fを含有することで、高抵抗の磁性薄膜であり、このような材料は、今後成長の予想されるM～GHz域で使用される磁気ヘッド材料、及び薄膜インビダンス素子への応用も可能である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に係るN、F含有磁性膜の製造装置を示す断面図で、第2図は本発明の第1の実施例に係るN、F反応性CoZrNb膜におけるdc出力変化によるNとFの組成変化を示す図、第3図は本発明の第2の実施例に係るN、F反応性CoNiZrMo膜におけるdc出力変化によるNとFとの組成変化を示す図である。

図中、1はチェンバー、2はdc対向ターゲット、3は基板、4はターゲット、5はrf電極、6はArガス導入部、7はrf電源部、8はdc電源部である。

代理人 (5841) 弁理士 芦 田 垣

